



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

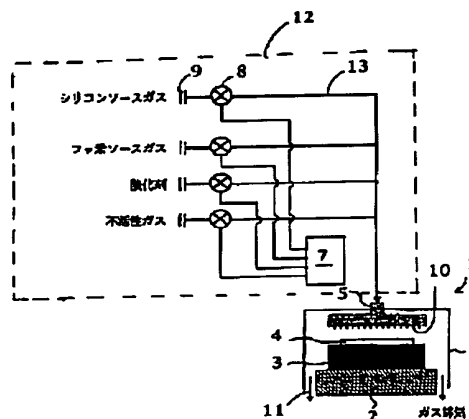
(11) Publication number: **10242142 A**(43) Date of publication of application: **11 . 09 . 98**(51) Int. Cl. **H01L 21/316**(21) Application number: **09052529**(22) Date of filing: **21 . 02 . 97**(71) Applicant: **NIPPON ASM KK**(72) Inventor: **MATSUKI NOBUO
JOHANNES BURT CORNELIS VAN
DER HIRST**(54) **SEMICONDUCTOR ELEMENT AND
MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an F-contg. Si oxide film having stable F atoms, low moisture absorption and high compression stress and manufacture thereof.

SOLUTION: An F-contg. Si oxide film is formed on a semiconductor wafer by a plasma CVD apparatus, using a mixture of an Si source gas, Si-contg. F source gas, oxidizer and inert gas. The oxide film is formed, using an inert gas at a flow rate at least 5 times the total flow rate of the Si source gas and Si-contg. F source gas. The Si source gas is tetraethyl orthosilicate TEOS, the F-contg. source gas is triethoxy fluorosilane TEFS, the oxidizer is O₂, and the inert gas is He.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 L 21/316

識別記号

F I

H 0 1 L 21/316

X

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-52529

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月21日

(71) 出願人 000227973

日本エー・エス・エム株式会社

東京都多摩市永山 6 丁目23番 1

(72) 発明者 松木 信雄

東京都多摩市永山 6 丁目23番 1 日本エー・エス・エム株式会社内

(72) 発明者 ヨハネス・パート・コルネリス・ファン・

デル・ヒルスト

東京都多摩市永山 6 丁目23番 1 日本エー・エス・エム株式会社内

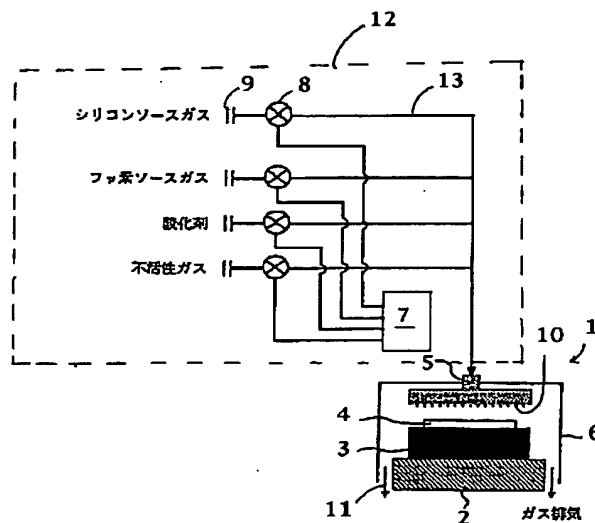
(74) 代理人 弁理士 竹内 澄夫 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 半導体素子とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安定したフッ素原子、低い吸湿性、及び大きな圧縮応力を有するフッ素系シリコン酸化膜並びにその製造方法を与える。

【解決手段】 本願に係るフッ素系シリコン酸化膜は、シリコンソースガスと、シリコン系フッ素ソースガスと、酸化剤と、不活性ガスの混合ガスを用いてプラズマCVD装置により半導体ウエハ上に製造される。ここで、当該酸化膜は、シリコンソースガスとシリコン系フッ素ソースガスの合計流量の少なくとも5倍の流量を有する不活性ガスを使用して成膜される。シリコンソースガスとしてテトラエチルオルソシリケート (TEOS)、フッ素系ソースガスとしてフロロトリエトキシシラン (TEFS)、酸化剤として酸素 (O₂) 及び不活性ガスとしてヘリウム (He) が使用される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】半導体集積回路の層間絶縁膜として使用するフッ素系シリコン酸化膜であって、シリコンソースガスと、シリコン系フッ素ソースガスと、酸化剤と、不活性ガスの混合ガスを使用して成膜されることを特徴とするフッ素系シリコン酸化膜。

【請求項2】請求項1に記載のフッ素系シリコン酸化膜であって、前記不活性ガスの流量が前記シリコンソースガス及び前記シリコン系フッ素ソースガスの合計流量の少なくとも5倍であることを特徴とする、ところのフッ素系シリコン酸化膜。

【請求項3】請求項2に記載のフッ素系シリコン酸化膜であって、前記シリコンソースガスがテトラエチルオルソシリケート (TEOS)、前記シリコン系フッ素ソースがフロロトリエトキシシラン (TEFS)、酸化剤が酸素 (O_2)、前記不活性ガスがヘリウム (He) またはアルゴン (Ar) ガスである、ところのフッ素系シリコン酸化膜。

【請求項4】半導体集積回路の層間絶縁膜として使用するためのフッ素系シリコン酸化膜を製造する方法であって、シリコンソースガスと、シリコン系フッ素ソースガスと、酸化剤と、不活性ガスの混合ガスを使用して成膜することを特徴とする方法。

【請求項5】請求項4に記載の方法であって、前記不活性ガスの流量が前記シリコンソースガス及び前記シリコン系フッ素ソースガスの合計流量の少なくとも5倍であることを特徴とする、ところの方法。

【請求項6】請求項5に記載の方法であって、前記シリコンソースガスがテトラエチルオルソシリケート (TEOS)、前記シリコン系フッ素ソースがフロロトリエトキシシラン (TEFS)、酸化剤が酸素 (O_2)、前記不活性ガスがヘリウム (He) またはアルゴン (Ar) ガスである、ところの方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願は、半導体素子の製造に関し、特に層間絶縁膜として使用するフッ素系シリコン酸化膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子の絶縁膜として、プラズマ化学気相成長 (PE-CVD) 法を用いたシリコン酸化膜 (SiO_2) が広く用いられてきた。しかし素子の微細化及び高集積化が進むにつれ埋め込み性能及び配線間の容量が問題となり、上記 SiO_2 に替わって埋め込み性能が良くかつ比誘電率の低いフッ素 (F) 添加のシリコン酸化膜 ($SiOF$) が注目されるようになった。

【0003】 $SiOF$ 薄膜を生成するべく最初に試みられたのは、テトラエチルオルソシリケート (TEOS)、酸素 (O_2)、及び C_2F_6 の混合ガスを減圧下でプラズマ放電させる方法であった。しかし、この方法で製造された $SiOF$ 薄膜内のフッ素原子は非常に不安定であり遊離しやすいと

いう欠点がある。また該フッ素原子は吸湿性が高く水と反応して HF を生成し半導体を腐食してしまう危険性があり、その結果半導体の信頼性が低下することにもなる。

【0004】ここに参考文献として組み込む "Application of $SiOF$ Film Deposition Using TEOS/TEFS/ O_2 System to Multi-Level Interconnection Designed with 0.25 μm Rule" H. Kudo Fujitsu 及び "DUAL FREQUENCY PLASMA CVD FLUOROSILICATE GLASS WAFER ABSORPTION AND STABILITY" M. J. Shapiro IBM and Toshiba には、当該 $SiOF$ 薄膜の膜質を改善するための技術が教示されている。それによれば、従来の $SiOF$ 膜内のフッ素原子の不安定性及び吸湿性は膜中のフッ素原子の結合状態によって大きく影響を受けることがわかった。大部分のフッ素原子は、 SiO_2 膜中に 5~15% の低い濃度で拡散して Si 原子と F 原子が一つずつ結合した ($F-Si(-O)_2$) 状態で $SiOF$ 膜中に存在する。ところが、中には 1 つの Si 原子にフッ素原子が 2 つ結合した ($Si(-F)_2(-O)_2$) 状態のものがわずかに存在する。この結合状態中のフッ素原子が化学的に非常に不安定なために、上記問題を引き起こす原因となっているのである。この問題は、プラズマ内のフッ素原子濃度が高くなるに従って一層深刻になる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】これらの欠点を改善するべく、フッ素ソースガスとして上記 C_2F_6 の代わりにフロロトリエトキシシラン (TEFS) または SiF_4 を使用する方法が次に試みられた。これらのシリコン系フッ素ソースガスの特徴は、該フッ素ソースガス中の Si 原子と F 原子の結合 $Si-F$ がプラズマによって解離しない点にある。すなわち、フッ素原子は $Si-F$ 結合状態のまま $SiOF$ 膜内に取り込まれる。この方法によれば、プラズマ中に単独で存在するフッ素原子の数を減らすことが可能となり、その結果不安定な ($Si(-F)_2(-O)_2$) 状態が形成される可能性を減少させることができる。こうして、フッ素原子の不安定性は多に改善されたものの、膜全体の吸湿性及び膜質の点では満足のいく結果を得ることはできなかった。

【0006】したがって、本願発明の目的は、フッ素原子の安定したフッ素系シリコン酸化膜を製造することである。

【0007】また、本願発明の他の目的は、吸湿性の低いフッ素系シリコン酸化膜を製造することである。

【0008】さらに、本願発明の他の目的は、圧縮応力の大きな膜質の良いフッ素系シリコン酸化膜を製造することである。

【0009】さらにまた、本願発明の他の目的は、製造コストが低く信頼性の高い半導体素子を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】これらの目的を達成するために本願発明は以下の手段から成る。

【0011】すなわち、半導体集積回路の層間絶縁膜として使用するフッ素系シリコン酸化膜は、シリコンソースガスと、シリコン系フッ素ソースガスと、酸化剤と、不活性ガスの混合ガスを使用して成膜されることを特徴とする。

【0012】好適には、上記不活性ガスの流量は上記シリコンソースガス及び上記シリコン系フッ素ソースガスの合計流量の少なくとも5倍である。

【0013】また、具体的には、上記シリコンソースガスはテトラエチルオルソシリケート (TEOS)、上記シリコン系フッ素ソースはフロロトリエトキシシラン (TEFS)、上記酸化剤は酸素 (O_2)、上記不活性ガスはヘリウム (He) またはアルゴン (Ar) ガスである。

【0014】一方、半導体集積回路の層間絶縁膜として使用するためのフッ素系シリコン酸化膜を製造する方法は、シリコンソースガスと、シリコン系フッ素ソースガスと、酸化剤と、不活性ガスの混合ガスを使用して成膜することを特徴とする。

【0015】好適には、上記不活性ガスの流量は上記シリコンソースガス及び上記シリコン系フッ素ソースガスの合計流量の少なくとも5倍である。

【0016】また、具体的には、上記シリコンソースガスはテトラエチルオルソシリケート (TEOS)、上記シリコン系フッ素ソースはフロロトリエトキシシラン (TEFS)、上記酸化剤は酸素 (O_2)、上記不活性ガスはヘリウム (He) またはアルゴン (Ar) ガスである。

【0017】

【発明の実施の形態】図1は、本発明に係るフッ素系シリコン酸化膜を製造するための装置を略示したものである。装置は、プラズマCVD装置1とガス供給装置12から成る。プラズマCVD装置1は従来と同様の平行平板タイプであって、真空チャンバ6と、該真空チャンバ6の内側上部に設置されたガス供給ヘッド5と、該ガス供給ヘッド5と平行に対向して配置された半導体ウエハの載置面を有するサセプタ3と、該サセプタを支持しサセプタを介して半導体ウエハ4を加熱するためのヒーター2とから成る。従来のプラズマCVD装置1においては、一般にガス供給ヘッド5及びサセプタ3が電極として機能し、いずれかが高周波RF電源 (図示せず) に接続されている。半導体ウエハ4の表面付近に形成されたプラズマ放電により混合ガスがイオン化して化学反応を起こし半導体ウエハ上に薄膜が蒸着されるのである。

【0018】ガス供給装置12は、各種ガス用タンク9と、バルブ8と、配管13と、各バルブ8の開閉及びガス流量を制御するための流量制御器7とから成る。

【0019】本願発明に係るフッ素系シリコン酸化膜 (好適にはSiOF) は、シリコンソースガスと、シリコン系フッ素ソースガスと、酸化剤と、不活性ガスとの混合

ガスから製造される。本願発明の好適実施例においては、シリコンソースガスとしてテトラエチルオルソシリケート (TEOS) が、シリコン系フッ素ソースガスとしてフロロトリエトキシシラン (TEFS) が、酸化剤として酸素 (O_2) が、不活性ガスとしてヘリウム (He) がそれぞれ使用される。他に、シリコンソースガスとしてトリエトキシシラン (TRIES)、不活性ガスとしてアルゴン (Ar) を用いることもできる。また、以上を組み合わせで使用することもできる。

【0020】それぞれのガスタンク9からガスが配管13を通過してバルブ8に達すると、予めプログラムされた手順で流量制御器12が各バルブを制御する。この際、不活性ガス (He) の流量は、以下に詳細に説明されるようにシリコンソースガス (TEOS) 及びシリコン系フッ素ソースガスの合計流量の少なくとも5倍になるよう制御される。このように制御された所定量の各ガスはプラズマCVD装置1のガス供給ヘッド5の吸気口10を通じて、予め真空排気されたチャンバ6内に導入され混合される。該混合ガスは、ガス供給ヘッド5とサセプタ3との間に発生するプラズマ放電によりイオン化してプラズマ状態となる。そして、混合ガスのプラズマ内で生じる化学反応によりフッ素系シリコン酸化膜 (好適にはSiOF) が生成され半導体ウエハ表面に蒸着される。最後に、排気口11からチャンバ6内の残留ガスが排気される。

【0021】ここで使用される不活性ガス (He) は、混合ガス中の他のガス分子または原子のイオン化を促進してプラズマ密度を上げる効果を有する。また、プラズマ内でイオン化した不活性ガスの気体分子が成膜過程で膜表面のイオンと衝突 (イオン・ボンバードメント) し該膜を緻密化する効果も有する。本願は、このような特徴を有する不活性ガスを上記シリコン系フッ素ソースガスとともに使用することにより、フッ素原子が非常に安定で吸湿性が低くかつ圧縮応力の大きなフッ素系シリコン酸化膜を与える点に特徴がある。

【0022】図2は、半導体ウエハ表面の一部を拡大して略示したものである。半導体ウエハのバルク21上には本願発明に係るフッ素系シリコン酸化膜23が絶縁膜として形成され、さらにその上にアルミなどの金属配線層23が形成されている。他の実施例として、このアルミ配線層23の上にさらにフッ素系シリコン酸化膜を形成し、その上にさらにアルミ配線層を形成して多層配線とすることもできる。

【0023】次に、本願発明の実施例について、その実験結果とともに以下に説明する。実験は、以下の表1に示すような比較例と本願発明の実施例に対して、吸湿性及び圧縮応力について行われた。

【0024】

【表1】

表1

	TEOS	TEFS	O ₂	He
比較例	84	54	2000	0
実施例				1000, 2000

単位はsccm

①実施例

TEOSの流量を84sccm、TEFSの流量を54sccm、O₂の流量を2000sccmとし、Heの流量を1000sccm（TEOS+TEFSの約7倍）及び2000sccm（TEOS+TEFSの約14倍）とした、

【0025】②比較例

TEOSの流量を同じく84sccm、TEFSの流量を同じく54sccm、O₂の流量を同じく2000sccmとし、Heの流量を0sccmとした。

【0026】図3は実施例及び比較例についてのSiOF膜の吸湿性の違いを示すグラフである。実験は、大気圧、温度80℃、湿度80%において3時間加湿した後SiOF膜の赤外吸収スペクトルを測定することにより行われた。

【0027】図3のグラフにおいて、波数3400cm⁻¹付近にほぼ水平な平坦部が存在するのがわかる。これは、薄膜中に吸収された水(H₂O)の分子が励起されていることを示している。したがって、この平坦部が高いほど薄膜中に吸収された水分が多いことになる。本願発明に係る実施例を比較例と比べると、He流量が0sccmから1000へ、さらに2000sccmへ増加したとき該平坦部が降下しているのがわかる。すなわち、本願発明に係る実施例の吸湿性は、Heの流量がTEOS+TEFSの合計流量の約7倍(1000sccm)のときに抑制され、約1.4倍(2000sccm)のときにさらに抑制されていることがわかった。他の実験結果（図示せず）より、当該膜吸湿性の抑制効果はHeの流量がTEOS+TEFSの合計流量のほぼ5倍のときに現れることがわかった。また、シリコンソースガスとシリコン系フッ素ソースガスの割合を変化させた他の実施例においても、同様の結果が得られることがわかった。すなわち、シリコンソースガスとシリコン系フッ素ソースガスの割合は適用すべきデバイスの要求により異なるが、それらの流量の合計の少なくとも5倍の不活性ガスを添加すれば、膜吸湿性が抑制されるのである。

【0028】表2は、実施例及び比較例についてのSiOF膜の圧縮応力の測定結果を示したものである。

【0029】

【表2】

表2

	He(sccm)	圧縮応力(×10E8/パスカル)
比較例	0	-0.82
実施例	1000	-1.37
	2000	-1.57

上記測定結果より、SiOF膜の圧縮応力は、Heが0sccmの時に比べ、Heの流量が1000sccmのときに約1.7倍、He

の流量が2000sccmのときに約1.9倍に増加していることがわかる。また、他の実験結果（図示せず）より、当該膜の圧縮応力の増大効果は、Heの流量がTEOS+TEFSの合計流量のほぼ5倍のときに現れ、Heの流量が増加するに従って増大していくことがわかった。

【0030】以上により、本願発明に係るフッ素系シリコン酸化膜によれば、フッ素原子の安定した層間絶縁膜を提供することが可能となり、半導体デバイスの信頼性を向上させることができる。

【0031】また、本願発明に係るフッ素系シリコン酸化膜によれば、吸湿性の抑制された層間絶縁膜を提供することが可能となり、寿命が長く劣化の少ないデバイスを与えることができる。

【0032】さらに、本願発明に係るフッ素系シリコン酸化膜によれば、圧縮応力の大きな層間絶縁膜を提供することが可能となり、緻密化の要求に答えて高集積化による歩留まりの低下を抑止することができる。

【0033】さらにまた、本願発明に係るフッ素系シリコン酸化膜の製造方法によれば、ランニングコストが低い従来の平行平板型プラズマCVD装置によっても製造が十分可能であることから、信頼性の高い半導体デバイスを非常に低コストで提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本願に係るフッ素系シリコン酸化膜を製造するための装置を略示したものである。

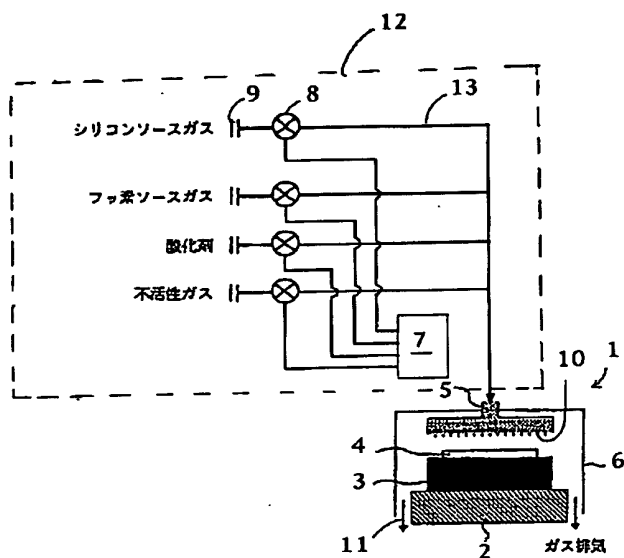
【図2】図2は、本願に係るフッ素系シリコン酸化膜の略拡大断面図である。

【図3】図3は、比較例と実施例についてフッ素系シリコン酸化膜における吸湿性の違いを示したグラフである。

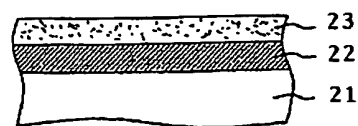
【符号の説明】

- 1 プラズマCVD装置
- 2 ヒーター
- 3 サセプタ
- 4 半導体ウエハ
- 5 ガス供給ヘッド
- 6 真空チャンバ
- 7 流量制御器
- 8 バルブ
- 9 ガスタンク
- 10 吸気口
- 11 排気口
- 12 ガス供給装置
- 13 配管

【図 1】

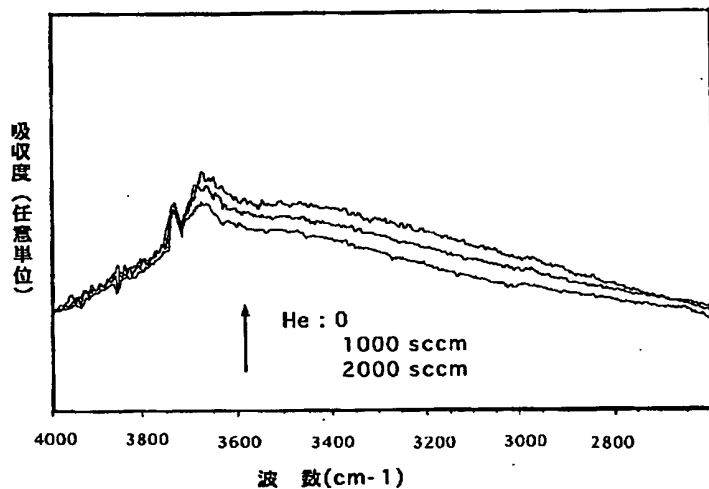


【図 2】



【図 3】

SiOF膜の赤外スペクトル吸収



【手続補正書】

【提出日】平成 9 年 3 月 2 4 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 2

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 3 2】さらに、本願発明に係るフッ素系シリコン酸化膜によれば、圧縮応力の大きな層間絶縁膜を提供することが可能となり、高集積化による歩留まりの低下を抑制することができる。